Passial Translation of JP63-251409 (Ref. 6)

Title of the invention: CATIONIC OLIGOMER

Publication No.: JP63-251409

Publication Date: October 18, 1988

Filing No.: JP62-85814

Filing Date: April 9, 1987

Apr Micant: NIPPON CATALYTIC CHEM. IND.

Claim 1

A cationic oligomer comprising a low molecular weight polymer having 500-10,000 of an average molecular weight and being represented by general formula (I):

[wherein R^1 is a C_{6-18} alkyl group; R^2 and R^6 are independently H of CH_3 group; R^3 is $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ CH₂— CH_2- CH₂— CH_2- CH(CH_3)—; R^4 and R^5 are independently H or a C_{1-3} alkyl group; A is a divident organic group; B is H or a monovalent organic group; X is -O- or -NH-; Y is $-COOR^7$ (wherein R^7 is a C_{1-18} alkyl or C_{2-7} hydroxyalkyl group), $-CONR^8R^9$ (wherein R^8 and R^9 are independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group), -C=N or -Ar; m is an independently H or a C_{1-3} alkyl group).

Technical Field

The present invention relates to a hydrophilic, cationic objection which is useful as an emulsifier or treating agent for fiber and paper and the surface thereof.

Problems to be Solved by the Invention: To obtain a hydrophilic, cationic oligomer comprising a low-MW polymer of a specific structure, an organic or inorganic acid salt threeof or a quaternized product thereof, which is excellent in urface activity, in pene treating into textile and paper and in water resistance and is useful as a treating agent for these materials or as an emulsifier.

⑩ 日本国特許庁(JP)

@ 特許出願公開

® 公開特許公報(A) 昭63-251409

௵ Int,⊜.⁵	識別記号	厅内整理番号	@公開	昭和63年(1988	8)10月18日
C 05 F 20/34 C 07 93/18 103/44 103/64 121/407 121/417	101	7457-4H A-8519-4H A-7419-4H Z-7327-4H Z-7327-4H※審査請求	未請求	発明の数 1	(全7頁)

❷発明の意称 カチオン性オリゴマー

②特 頤 昭62-85814

❷出 願 昭62(1987)4月9日

田 雅年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会 社中央研究所内 **砂発** 🗓 盐 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会 在中央研究所内 **79**発 第 者 松 永 缭 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会

会社

最終 続く

別 細 費

1. 强明查查输

カッポン性オリゴマー

2. 特許に当の範囲

1. 一門代(1)

(但し、 ^{□ □}、 R¹ は炭素数 6 ~ 18 のアルキル基 であり、 ^{□ □}び R⁰ はそれぞれ独立に水業又はメチル基であ[□]、 R¹は -CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃

又は - CP-OH- であり、 R* 及び R* はそれぞれ 独立に本 **** | は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 Aは 2 億 *** | 複塩であり、Bは水炭又は 1 価の有 場塩であり、X は - O - 又は - NH- であり、Y は -COOR*(R*は炭素数1~18のアルキル基又は 炭寒数2~3のヒドロキシアルキル基を示す。)、

-CON< R (R 及びR はそれぞれ独立に水素又

は炭柔数Ⅰ~3のアルキル基を示す。)、 -C=N

又は一〇〉であり、mは2~100の整数であり、

11は0又は1~100の整数である。)

で変わされる平均分子量 500~ 100000低分子放棄合作文は該低分子量重合体の有機限もしく は無機能の塩又は該低分子量重合体の四級化物で あるカチオン性オリゴマー。

3. 発明の詳細な説明

(商業上の利用分野)

本第明は乳化剤、繊維処理剤、紙処理剤、袋面 処理剤として有用な新水性カチオン性オリゴマー に割するものである。

(従来の摸鎖)

 アミンな『を重合して得られるカチオン性ポリマー又はオリゴマーは公知であり、線維や紙の処理 別等、東一性ポリマーとしての応用が試みられているが、「新活性能が無いか成いは有つでも小さいもので、るため複雑や紙への設選力が関すない。 としては不完分であり、又耐水性に おるため、 對人性も 満足で使るものではなかった。 一月、 倒えばステアリルトリメチルアンモニウム ジーライドの如き、、 健雄や紙の処理 カナーシー・ライドの如き、 機様や紙の処理 カナー は かん は は 動水性が 不 かん なん は は 動水性が 不 かん なん は は 動水性が 不 かん で もった。

(発明が 失しようとする問題点)
本発展 「前は、優れた界面活性能を有し、複雑や紙へ え遠性や耐水性が優れることによつて、これらの ま別として好渡に用いることができ、更に乳化 まとしても使れた性能を発揮する親水性・カチオニ キリゴマーを提供することにある。

本発生。まは、特定構造で特定分子量の低分子

『淡するための手段及び作用)

(問題》

又は --(-

··· 3 --

-COOP 「は炭素数1~18のアルキル素型は 炭素数2~3のヒドロキシアルキル落を示す。)、 -CON (R*及び R*はそれぞれ独立に素質 又は炭ニ ~3のアルキル器を示す。)、-C=N

り、n日 は1~100の整数である。)で認 わされる 分子量500~10000の低分量数 重合体製は「飲分子量配合体の有機酸もしく情態 機酸の作業に該低子量配合体の四級化物である当 チオン等 ゴマーに関する。

- であり、mは2~100の監数であ

本類 テオン性オリゴマーは、下記一数的で表わり モノマー(a)、該モノマー(a)の有機的もしくは 機の塩及び飲モノマー(a)の四級化物から遅れ から遅れ かなくとも1種の塩合性単量体を必須成分と 必要により下記の一般式で表わたしるモノマー。を非量合成分に用いてラジカル的自己して得る。 意合体の球球にアルキル器が間点に た構造 る。

展演合体、その塩又はその四級化物が前配目的を 充身に満足するものであるととを見出し本発明に 到達したものである。

即ち、本語明は、

一般式(1)

(但し、式中、 R^t は炭素数 $6\sim 1.8$ のアルキル基 であり、 R^t 及び R^t はそれぞれ 独立に水素又はメチル差であり、 R^t は $-CH_z-CH_z-$ 、 $-CH_z-CH_z-CH_z CH_z$

又は - CII--CH- であり、R*及びR*はそれぞれ故立に水源又は炭素数1~3のアルキル基であり、Aは2個の有機基であり、Bは水梁又は1個の有機差であり、Xは-O-又は-NH- であり、Yは

- 4 -

(但し、武中の \mathbb{R}^{n} 、X及びY は一般式(I) に かいて宛然したものと同じである。)

本発明における低分子量重合体は分子末端に長鎖アルキル素を有することが特徴であり、分子末端に長鎖アルキル基を導入するには種々の方法によることができるが、以下の①および③の方法によるのが有利である。

長銭(炭素数6~18)のアルキルメルカプタンの窓路下中間的小板の乗入機がサンカ。

モノー 事を必要によりモノマー(b)を共変を建 分图 『窓合する方法。

に終、カルポキシル茲、アミノ盎。パ ロゲードでなどの如き反応性器を有する(資在 60 うものも含む) 反応性基含有開始弱か 又は反応性勘含有逐頻移動剤を用いてモ ノマ - 『『こ必要によりモノマー(6)を共重合腐分 Mr. HU 宣音して分子末端に反応性器を有する * ! 一を合成し、次いでとの分子末端出籍 觀心. □霧と反応しりる態(例えば、光流法、 --- マル若、アミノ器、イソシアネート等。 ※、アジリジン整、オキサゾリン《答》 ~18のアルキル器を有する信言物 でルキル化剤と記す。) を反応させる方 **性**。

三のうち、①の方法は、重合と同時に 直扩 『似キル趣の導入された低分子質真会 体が言 ので反応工器が結略化でき、前川書 利で重

***** ⇒いて使用するモノマー(a)は分子☆に

·-- 7 ···

うる量では親求態が不足し、100線 2 像 4 **x** b 子類が大きくなりすぎていずも 準 面荷 学する。

7.

(b) Ø €

いて必要により使用するモノマー(*) はモ と我我合性の良好をモノマーで り、 具体 は、(メタ)アクリル酸メチル (× : りル雑エチル、(メタ)アクリル設 ブチル。 『タ)アクリル綴2-エチルヘキジル、 (× : リル酸ラウリル、(メタ)アクリル 酸スト 母如色(メダ)アクリル酸とは 致)アクリル酸ヒドロキシエチル。

1~ ルキルアルコールとのエステル ない 物深 (× : リル酸ヒドロキシブロピルなど 加 **ž** (/ タリル限ヒドロキシアルキル類し **(*** // リルアミド、N.N -ジメチル(▽⇒) アクラ ドなどの如き(メタ)アクリルアミ

ド類()アクリロニトリル:スチレンで 月 を早; ができ、とれらの内の1種又は 動 以上。 を使用するときができる。モノ

资务子目首命位1分平中モノマ

23.3

塩酸性農業原子を有する(メダ)アクリル酸エス テル又は(メタ)アクリルアミド誘導体であり、 具体例としては、アミノエチル(メタ)アクリレ ート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、ジ メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジェ チルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロ ピルアミノエチル (メタ)アクリレート、ジメチ ルアミノブロピル(メタ)アクリレートなどの如 ・を返蓋は(メタ)アクリル酸エステル化合物類; アミノエチル (メタ)アクリルアミド、アミノブ ロピル (メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノ エチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノ プロピル(メタ)アクリルアミド、ジェチルアミ ノエチル(メタ)アクリルアミドなどの如き塩盐 性(メタ)アクリルアミド化合物顕鵠を挙げると とができ、これらの内の1種又は2種以上の混合 総全使用するととができる。モノマー(4)は低分子 競艇合作 1 位子中卡モノマー(a)単位が 2 ~ 1 0 0 健含有であまりな量で使用する。モノマー(a)の使 用数が6 中分量重合体 1 分子中モノマー(a)単位が

- 8 -

単位が100額以下となる量で使用する。使用量 だ鳥島の蓋より多いと界面活性能が低下する。又 モノマーに今中で特に親水性の低いモノマーを使 戸することは、カチオン性オリゴマーの水溶性又 日水分。『『奥用上支障ない範囲に維持できるよ 5 にモニ 図と使用量を選択して使用すべきであ み.

本発質に対ける低分子盤重合体を合成する前記 ○ ○方言 ○ かいて使用する長銭のアルキルメルカ プラント 引き数 6~18の直鎖状又は分枝状の胎 即際ニニールメルカプタン等であり、その具体 € E L 。顔えばn-ヘキシルメルカプタン、 に 一 エ - キシルメルカプタン、n-オクチル メルカ。 ノ、ラウリルメルカプタン、1-ドデ シルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステア リルメニップタン等を挙げることができる。

寒災 ご ける低分子量組合体を合成する前記 ① つガミニーいて使用する反応性基合有開始剤は 5 3 6 測切片によつて開始され生長したオ 一个如何不够知 有心形生心心脏 中 li er er

特開昭63-251409(4)

\$ 7 15 ⇒ 度応性器を付与するととのできるす つは退散化物であり、例えば、 4。ピー 少化. アゾ ニーシアノペンタフィツク酸)、 4,21 - T - 鼠が - ジメチレンイソプチルアミジ **ン)**、 ·アゾピス(2~アミジノプロバッ) 2 # 意飲化水業、 t - プチルハイドロ ペー オキー クメンハイドロバーオキサイドミど を推り :がてきる。久、②の方法において徒 用す 日整合有連頻移動剤は連角移動用して よつ ゴマー分子来路に水酸港、カルオーシ 素、ハロゲン原子などを付与でしる ル芸。 化合 今、その具体例としては、例えてメ Nh ノール、チギグリコール酸、シータ ミン、 「アミン、四塩化炭梁、四臭化炭」、 トリイ 「ロモメタンなどを挙げるととが「臣 - において便用するアルキル化源: ま る。 **ர** ≅7 一筆増の反応性器と、付加反応、 反形. 「窓などの反応によつて結合しち」を 在 雅二 ☆6~18の癖紡族良化水業で ⇒5、 例点: サルヘキシルアルコール、ドギニル

アルコッド、ステアリルアルコール、オレイルア **ルコーツが三の如き脂肪族アルコール類;ラウリ** ンがし 『リン酸、オレイン酸などの如き脂肪 沙 道: ニルアミン、ステアリルアミンをどの 10 A 10 『ミン類:ステアリルイソシアネート 7. 50 意助族イソシアネート類; 炭素数 1 2 と14年に含αーオレフインのエポキシ化物、ド アシルグ シジルエーテルの如きエポキシ化合物 類: N = 『シルアジリジンの如きN-アルキル 7 9 9 こ;2~オクチルオキサゾリン、2~ ダクケ ーキサゾリンなどの如きオキサゾリン 1 1 10 挙げるととができる。

本語馬 ける低分子量塩合体を前記①の方法 ドキラ - 場合は前配の長額アルキルメルカプ ダン及る 受的少量のラジカル重合開始剤を用い て、公士 『獣坂合法又は塊状重合法の手法で重 **台** 选择 寒合する。との際、オリゴマー分子 对 "亿 『ルキル話を導入するためには、ラ 記 医水頂 当剤/長鎖アルキルメルカプタンの **那一分报**。 10以下の範囲とするのが好ましい。

-11-

-12-

© "	こる場合は、まず、反応性潜台 🗀	湖
始刑	艾は反応性塗績移動別を用いて	Ţ
知の	態又は典状重合法の手法でモノ	
全 斯士	。この能オリジャー分子末端ドー	ार्
ベブン	を解入するためには、反応性等 。	· ·
剧 始于	強連級移動類を併用するのが好	مرا
∽ }	金有開始剤の多によつて反応性と	É
導入で	選輯移動の題とやすい髭加剤、石	絑、
モノー	は使用しないのか好ましく、 欠。」	叉
面片	初のみによつで長路性薬を導入	5
時間、	《重合開始詞》度尼住連顧移顧 。	•
毛形。	※以下の範疇とするのが好まし、。	n
本系	《ン性オリゴマーは平 均 分 子	ľ
5 0 G	○0の範囲である。平均分子並 (<u> </u>
O E 8	らと外面活性能が劣つたり、前 。	生
が劣で	5.収点が生ずる。	
۲	られる低分子製製合体は、そので、	£
本弘	こと性オリゴマーとして各用途 二	Ħ

4、該低分予量 重合体の有機原 し

用し

化物电池 ***本発明のカチオン性オリゴマーとし 7 m 181 -。跛低分子量重合体の塩や四級化物 ₹ 7. しては、眩低分子量重合体を魎酸、 すン破等に代表される有機酸、塩酸、 群 、 ** 『に代表される無機酸や炭素数1~ 1 10/ ≥化アルキル、ハロゲン化ペンジル 医主要性 即級化剤で処理しても良く、又、粒 合の限し マー回の代わりに眩モノマー回の有 # 1 熊機酸の塩や酸モノマー(a)の四級化 5 月1 ⇒しても良い。又、必要であれば裕 ģ": ----急節を留去或いは他の溶媒に置換し · 1/2 《、乳化剂、橄雌処理剂、紙処理剂 *C - 当つては水を主体とする溶離系で 表 必要 ぜある。 (· , i/) ·

*** チオン性オリゴマーは分子末端に長 第一年 ※有し特定構造のカチオン性モノマー ※ オリゴマーであるために界面活性 ※油性物質の乳化剤、乳化重合用乳 固缩 剂、

- 浸品の耐水化制、均柴剤、帯塩等止 どの処理剤として、効果が大きくか 光性に優れているものである。

つ意 (📳

1 別を契施例によって更に詳しくで明 製はとれらの間によつて限定でしる。 する 。尚、例中特にことわりのない間り 8 O 部標 、免性重量等变要わす。

尖图 1

スミ

3 (

DE L

レガ

n =

6%

Ť. L ...

7 NO 1

超智、獨下ロート、温度計、影響力 意えたフラスコにイソプロバノール 監み提择下、電数ガスをゆるぐ当化 ソプロパノー※の超流温度まつ 温 室仓開始網をしてアゾビスイン 『チ 添加し、つづいて海下ロートよっち されたイソプロバノール700番。 してジメチルアミノエチルメクタリ (職、長頭アルキルメルカプタンとし ルカプタン 1 5 0 部の混合物で 3 時

下した。 施下原了後も建雄雄 二保

-15--

7 9 6	7100	1000	1400	2000
í,	25	150	100	Ç y
	ステアリルメルカプタン	ドゲンルジ ルカブダン	ステナリルメルカブタン	14 7 4 V
			200	300
	}		モドロキン ステルナク リレート	1
-	000	600	400	۵ د تار
WIN-IN	メタクリロイ ロキシエテル トリメデルア いきこうよう	シメチルブミ ノブロビルグ ケリルブミド	ジメチルケミ ノブロビルア クリルマミド	DUNTER
w , ;	(E)	(F.)	ε	(3)

ち目標 うけた。 滴下終了後 1 時間経過した時 X1 37 ーとしてアゾピスイソプチロニトリ 18 F. し、更に3時間投拌をつづけた。そ er . ↓00 皿Hg圧力下でイソプロパノ and 150 - 母当量を留去し、水を加えて不揮発 5 関製して、カチオン性オリゴマー落 部门交 得られたカチオン性オリゴマーの平 发 多子 9900であつた。

3

3.7 - 『(及びモノマー(b))、長鎖アルキル 1 12 として第1級に示したものを用いる f 1 1 心闷欲の操作をくり返して、カチオ > 1# 1 -(1)~(Mを得た。

-16-

第 3 控 7

· 3 2 3 4 3 4 たカチオン性オリゴマー溶液(I)に 4 35 70 7数の pH を 5.0 に調整した。これを カーラット リゴマー溶液(W) どする。

96 3 (3

『計画書』 野球のフラスコに酢酸エチル660 報告を含む 競拌下盥案ガスをゆるやかに流した がら常々エドルの遊祝温度さて昇温した。そとへ 39. 『 自列としてアゾピスイソブチロニトル2部 を ニース プゴいて流下ロートよりあらかじめ関 きょう こと 自注連鎖移動剤としてメルカプトエタ ノードミュー 度びジメチルアミノエチルメタクリ プログランド の 部の混合物を 3 時間に亘つて流下 し、。海軍「後も遺流温度に保ち、滴下終了後 1 主義 [1]表 した時点でアゾピスイソブチロニトリ 2018 宝教(し、更に3時間投撑をつづけた。次 い 14 にへ。ジプチルスズジラウレート 0.5 部を 彰 。」 からいてステアリルイソシアネート230

無

歇

できるおお露露を削去し、水をきまて
 不きのみとし、海峡を加えてpH = 0
 だまン性オリゴマー溶液(W) きまた。
 なン性オリゴマーの平均分子(目的)
 1 : つた。
 比する

1

الع

5)

1) (

比。

\$:

プ

多

Ł [

TO

た。 比》

でき

ルカプタンの代りにオクチル : カ 学使用し、ジメチルアミノエニッメ 砂量を240 窓とする他は実 : *1 をくり返して、平均分子析が : *0 ルチオン徳オリゴマー水経窓日 : *1

-19-

57. 2 %

97. 2	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
三流電散 為	災 面 張 力		
(1)	dyne/ 3 9.7		
())	4 0.9		
(½)	4 2.1		
¥)	3 8.8		
: Y)	4 3.2		
11)	4 1.5		
a)	3 8. 5		
(%)	4 0.6		
(1)	6 2.3		
()	4 8.9		
(∦)	6 5.7		
(W)	5 5,3		

勝主名とと「外は実施例1と同様の操作をくり返 して手子末間に長額アルキル基を有しない比較用 カでオン特をリゴマー水溶液側を得た。

36 3 67 4

「ジャンドンドリエチルメタクリレートの代りに ヒッサキシスチルアクリレートを用いるとと以外 は 高端 第1 三同様の操作をくり返してカチオン性 でとい此形 「オリゴマー水裕被例を得た。平均分 でとは約1 00であつた。

\$% JF 9

-20-

學 - 例 1.0

意識 1 8 及び比較例1 ~ 4 で得られた各々
の サブマーをステキヒトサイズ度3 0 秒の紙に
0 まご なるよう均一に含没し、これに色染
を容置 な水を少量滴下して致収を観察
し ところ 発明のカチオン性オリゴマー (I) ~ でのから たものは5 秒以内に致収に対し、上で があるがいったのがでは3 0 秒以上をするがあるがでは3 0 秒以上をするがあるがでは3 0 秒以上をするがあるがでは3 0 秒以上をするがあるがでは3 0 秒以上をするがあるがでは3 0 秒以上をするがあるがでは3 0 秒以上をするがあるがである。 は、本語には、本語には、本語には、本語には、本語には、本語には、ないのでは、本語には、ないのでは、本語には、ないのでは、

特置出 日本触媒化学工業株式会社

1	識別記号。	内整理番号
20/34	MMR	8620-4J
20/60	MNH	8620-4 J
13/46		6768-4L
1/34		-7003-4L
3/36		7003-4 L